

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-315660

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
// C08L 79:08

(21)Application number : 2003-111656

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.2003

(72)Inventor : OKAMOTO KAZUTAKE
KAWAHARA KEIZO
INUKAI TADASHI
YAMADA JUN

(54) POROUS POLYAMIDEIMIDE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous film useful as a member of a cell and the like having a specified porosity which is excellent in heat resistance and chemical resistance and satisfies pore characteristics, and its manufacturing method.

SOLUTION: The porous polyamideimide film has a porosity of 10-95 vol%. Preferably, the surface of the porous polyamideimide film has an average pore size of 0.3-10 μm . More preferably, the polyamideimide resin constituting the film comprises a component having an o-tolidine structure as a diamine component. The manufacturing method of the porous polyamideimide film comprises forming a solution, obtained by dissolving the polyamideimide resin in a solvent, into a sheet by a casting method, coagulating the sheet by an aqueous coagulant solvent and subsequently drying the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-315660

(P2004-315660A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C O 8 J 9/28	C O 8 J 9/28	I O 1	4 F O 7 4
// C O 8 L 79:08	C O 8 J 9/28	C F G	
	C O 8 L 79:08	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-111656 (P2003-111656)	(71) 出願人	000003160
(22) 出願日	平成15年4月16日 (2003.4.16)		東洋紡績株式会社
			大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
		(72) 発明者	岡本 和丈
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	河原 恵造
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	犬飼 忠司
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山田 潤
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質ポリアミドイミドフィルムおよびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、空孔率が特定された電池部材用などに有用な耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ開孔特性を満足する多孔質フィルムおよびその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、空孔率が10～95体積%であることを特徴とする多孔質ポリアミドイミドフィルムである。好ましい態様は、前記多孔質ポリアミドイミドフィルムの表面の平均孔径が0.3～10μmである。更に好ましい態様は、フィルムを構成するポリアミドイミド樹脂のジアミン成分としてオートリジン構造を有した成分を含む。また本発明は、ポリアミドイミド樹脂を溶媒に溶解した溶液を流延法でシート状に成形した後、水系の凝固溶剤で凝固させ、次いで乾燥することで形成されたことを特徴とする前記多孔質ポリアミドイミドフィルムの製造法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空孔率が 10 ～ 95 体積%であることを特徴とする多孔質ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 2】

フィルム表面の平均孔径が 0.3 ～ 10 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 3】

フィルムを構成するポリアミドイミド樹脂のジアミン成分として α -トリジン構造を有した成分を含むことを特徴とした請求項 1 または 2 に記載の多孔質ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 4】

フィルムを構成するポリアミドイミド樹脂が、末端にカルボキシル基、水酸基およびアミノ基のいずれかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち 1 種又は 2 種以上を共重合した共重合体であることを特徴とした請求項 1 ～ 3 に記載の多孔質ポリアミドイミドフィルム。

【請求項 5】

ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶液を流延法で薄膜状に成形した後、水系の凝固液で凝固させ、次いで乾燥することで形成されたことを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の多孔質ポリアミドイミドフィルムの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質ポリアミドイミドフィルムに関する。さらに詳しくは空孔率が特定された電池部材などに有用な多孔質ポリアミドイミドフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多孔質ポリアミドイミド薄膜は、耐熱性、耐薬品性、耐γ線性等に優れており、特開平 6-165819 号公報、特開平 7-100201 号公報、特開平 10-94721 号公報、特開平 11-216344 号公報、特開 2000-288370 号公報等で血液浄化用膜、限外濾過膜、除湿膜等としての応用が開示されている。

【0003】

一方、近年電池の高性能化、小型化、安全性向上等の市場要求に答えるために、該電池用部材であるセパレーターや電解質を保持するための多孔質フィルムとして、耐熱性や耐薬品性の高い素材よりなる多孔質フィルムの開発要望がでている。前記した多孔質ポリアミドイミド膜は耐熱性や耐薬品性の点ではその要求に答えられる。しかし、前記した公知の多孔質ポリアミドイミドフィルムは、空孔率が低く、かつ孔径が小さいため、上記の電池用の部材等の分野に展開することはできなかった。

【0004】

他方、ポリアクリロニトリル系ポリマー、ポリビニルフルオライドポリマー、エラストマー系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリアクリロニトリル系ポリマーよりなる電池部材用の多孔質フィルムが特開平 10-255840 号公報、特開平 11-102686 号公報、特開平 11-329395 号公報、特開 2000-239426 号公報、特開 2001-196045 号公報等が開示されている。これらの多孔質シートは、空孔率等では上記した市場要求に答えるものであるが、耐熱性が不足しており市場要求の全てを満足していなかった。そのため、これらの分野等に展開できる耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ開孔特性を満足する多孔質フィルムの開発が囑望されていた。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 6-165819 号公報

【特許文献 2】

10

20

30

40

50

特開平 7-100201 号公報

【特許文献 3】

特開平 10-94721 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-216344 号公報

【特許文献 5】

特開 2000-288370 号公報

【特許文献 6】

特開平 10-255840 号公報

【特許文献 7】

特開平 11-102686 号公報

【特許文献 8】

特開平 11-329395 号公報

【特許文献 9】

特開平 2000-239426 号公報

【特許文献 10】

特開 2001-196045 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、前記した電池部材用などに展開できる耐熱性や耐薬品性に優れ、かつ開孔特性を満足する多孔質フィルムを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、空孔率が 10～95 体積%であることを特徴とする多孔質ポリアミドイミドフィルムである。好ましい態様は、前記多孔質ポリアミドイミドフィルムの表面の平均孔径が 0.3～10 μm である。更に好ましい態様は、フィルムを構成するポリアミドイミド樹脂のジアミン成分としてオトリジン構造を有した成分を含む。また本発明は、ポリアミドイミド樹脂を溶媒に溶解した溶液を流延法でシート状に成形した後、水系の凝固溶剤で凝固させ、次いで乾燥することで形成されたことを特徴とする前記多孔質ポリアミドイミドフィルムの製造法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムを構成するポリアミドイミド樹脂について説明する。

本発明に用いられる前記ポリアミドイミド樹脂の製造法は限定なく任意である。例えば、トリメリット酸クロリドとジアミンを用いる酸クロリド法やトリメリット酸無水物とジイソシアネートを用いるジイソシアネート法等の通常の方法が例示される。製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。

【0009】

本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分は、トリメリット酸無水物（クロリド）が望ましいが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることができる。例えば、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレン-ブタジエン）等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等

の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0010】

本発明においては、請求項4に記載のごとく末端にカルボキシ基、水酸基およびアミノ基の何れかを有するブタジエン系ゴム、ポリアルキレンエーテルおよびポリエステルのうち1種又は2種以上を共重合することが好ましい実施態様である。ブタジエン系ゴム成分は、分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）、ジカルボキシポリ（スチレン-ブタジエン）、ジアミノポリブタジエン、ジアミノポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）、ジアミノポリ（スチレン-ブタジエン）を用いるのが好ましい。

10

【0011】

また、トリメリット酸化合物の一部をグリコールに置き換えることでポリアルキレンエーテルやポリエステル共重合体を得ることができる。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上述のジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される、末端水酸基のポリエステル等が挙げられる。分子量が1000以上のポリエチレングリコール、または末端水酸基のポリエステルを共重合することが好ましい。それらの共重合量は全酸成分を100モル%としたときに2～30モル%であることが好ましい。上記した共重合により多孔質ポリアミドイミドフィルムの強靱性を高めることができる。

20

【0012】

ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン（ジイソシアネート）成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、o-トリジン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐薬品性の点から4,4'-ジアミノジフェニルメタン、o-トリジン及びこれらに対応するジイソシアネートが好ましい。中でも請求項3に記載のごとく、o-トリジン及びこれに対応するジイソシアネートを共重合することが好ましい実施態様である。その共重合量は全アミン成分を100モル%としたときに、その両成分が30～80モル%であることが好ましく、該共重合により多孔質ポリアミドイミドフィルムの強度を上げることができる。

30

【0013】

上記したポリアミドイミド樹脂は、対数粘度が0.5 dl/g以上であり、かつガラス転移温度が100℃以上であるものが、耐熱性や強度の点で好ましい。

40

【0014】

本発明においては、フィルムの空孔率を10～95体積%にする必要がある。20～85体積%が好ましく、30～80体積%が特に好ましい。該空孔率の最適値は、フィルムの使用目的によって異なるが、例えば電池のセパレーター等の隔離膜や電池の電解質の保持膜等の含浸フィルムとして使用する場合、10体積%未満では、通気量、通液量および含浸液量が少なくなるので好ましくない。一方、95体積%を越えた場合はフィルムの強度が低下するので好ましくない。

【0015】

また、本発明においては、請求項2に記載のごとく、フィルム表面の平均孔径が0.3～10 μmであることが好ましい実施態様である。0.5～9 μmが好ましく、1～8 μm

50

が特に好ましい。電池部材の用途に適用した場合、 $0.3\mu\text{m}$ 未満では、通気量、通液量および含浸液量が少なくなるので好ましくない。一方、 $10\mu\text{m}$ を越えた場合はフィルムの強度が低下するので好ましくない。該孔径はフィルムの両面が本特性を満足するのが好ましいが、片面のみが満足するものも本発明の範囲に含まれる。

【0016】

本発明においては、上記した特性を付与する方法は限定されず任意である。例えば、後述するフィルムの製造法において、ポリアミドイミド樹脂溶液の樹脂組成、孔径調整剤、溶媒の種類、樹脂濃度、成形時の膜厚み、凝固液の種類および凝固条件等により制御することができる。市場要求の特性の製品が得られる組成や条件を適宜設定することで対応するのが好ましい実施態様である。

【0017】

本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムは、前記した液体用用途のみでなく気体用の隔離膜としても適用できる。該用途に展開する場合は、通気度が $0.5\sim 5000\text{ sec}/100\text{ cc Air}$ であることが好ましい。

【0018】

本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムは、請求項5に記載のごとくポリアミドイミド樹脂を該樹脂を溶媒に溶解した溶液を流延法で薄膜状に成形した後、水系の凝固液で凝固させ、次いで乾燥することで形成される。

【0019】

上記した製造法において用いられるポリアミドイミド樹脂を溶解させることのできる溶媒は、本機能を有したものであれば限定なく任意であるが、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤が挙げられる。また、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等の助剤を用いることもできる。

【0020】

上記した溶媒に溶解した溶液は、ポリアミドイミド樹脂を前記した溶媒に溶解しても良いし、該ポリアミドイミド樹脂を溶液法で重合した場合は、該重合で得られた溶液をそのまま用いても良い。該方法の場合、重合時あるいは重合終了後に孔径調整剤等の配合剤を添加することや樹脂濃度の調整等を実施することも何ら制限を受けない。

【0021】

本発明においては、上記した溶液を用いて流延法で薄膜状に成形されるが、該成形法の限定はなく任意である。例えば、上記した溶液をスリットダイよりポリエステルフィルム等の支持体の表面に押し出して薄膜化する等の方法が挙げられる。

【0022】

本発明においては、上記シートを水系の凝固液と接触させることにより凝固される。該凝固液の組成は限定なく、任意であるが水または水とメタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールとの混合体を挙げることができる。また、ポリアルキレングリコール等の凝固遅延剤等の配合剤を添加する等も何ら制限を受けない。

【0023】

次いで行われる乾燥方法も限定なく任意であるが、例えばフィルムに熱風をあてる熱風乾燥法が挙げられる。

【0024】

本発明においては、上記した製造法の条件は、前記したごとく市場要求の特性の製品が得られる組成や条件を適宜設定することことができる。

【0025】

本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムの厚みは、限定なく市場要求に従って任意に設定できるが、一般的には $3\sim 200\mu\text{m}$ である。

【0026】

本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムは、該フィルム単独で用いても良いし、他の材

10

20

30

40

50

質の多孔質フィルムやシートと複合して用いても良い。また、他の機能性のフィルムやシートと複合して使用することも何ら制限を受けない。

【0027】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例中で示される特性は、以下の方法で測定、評価したものである。

【0028】

(1) 空孔率

測定対象のフィルムを直径60mmの円状に切り抜き、その体積と重量を求め、得られる結果から次式を用いて計算する。

空孔率(体積%) = $100 \times \{ \text{体積}(\text{cm}^3) - \text{重量}(\text{g}) / \text{樹脂の平均密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \} / \text{体積}(\text{cm}^3)$

【0029】

(2) フィルム表面の平均孔径

測定対象のフィルム表面を5000倍の倍率で走査型電子顕微鏡を用いて観察し、孔の直径(最大径)を測定し、その平均値を求めた。

【0030】

(3) 対数粘度

ポリアミドイミド樹脂0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液を30℃に保ちウベローデ粘度管を用いて測定した。

【0031】

(4) ガラス転移温度

測定幅4mm、長さ15mmのポリアミドイミドフィルムをレオロジー社製DVE-V4レオスペクトラーを用い、周波数110Hzの振動を与えて測定した動的粘弾性の損失弾性率の変曲点をガラス転移温度とした。

【0032】

(実施例1)

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツロフラスコにトリメリット酸無水物(TMA) 1モル、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 1モル、フッ化カリウム0.01モルを固形分濃度が20重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120℃で1.5時間攪拌した後180℃に昇温して更に約3時間攪拌を行いポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.86dl/g、ガラス転移温度は290℃であった。

【0033】

このポリアミドイミド樹脂溶液を100μm厚みのポリエステルフィルム上に塗布し、得られた複層フィルムを25℃の水/メタノール(3/1容量比)よりなる凝固液に浸漬しポリアミドイミド樹脂を凝固させた後、ポリエステルフィルムからポリアミドイミドフィルムを剥がし取り、緊張下、130℃で乾燥し、厚み25μmの多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0034】

(実施例2)

実施例1において、酸成分をTMA 0.9モルとジカルボキシポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)ゴム(宇部興産製ハイカーCTBN1300X13:分子量3500)を0.1モルとした以外は、実施例1と同様にして実施例2の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示す。なお、本実施例で得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.65dl/g、ガラス転移温度は203℃であった。上記方法で得られたポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例1と同様にして実施例2の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0035】

(実施例3)

10

20

30

40

50

実施例 1 と同じ装置を用い、TMAO 0.94 モル、分子量 2000 のポリプロピレングリコール 0.06 モル、イソホロンジイソシアネート 1.02 モルを固形分濃度が 50 % となるように γ-ブチロラクトンと共に仕込み 200 °C で 3 時間反応させた後、固形分濃度が 20 重量 % となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂溶液を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.63 dl/g、ガラス転移温度は 198 °C であった。上記方法で得られたポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 3 の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0036】

(実施例 4)

実施例 1 と同じ装置を用い、TMAO 0.93 モル、ポリカプロラクトン (ダイセル化学製 プラクセル 220 : 分子量 2000) 0.07 モル、MDI 1.02 モル、フッ化カリウム 0.02 モルを固形分濃度が 50 重量 % となるように γ-ブチロラクトンと共に仕込み、200 °C で約 5 時間反応させた後固形分濃度が 20 重量 % となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈しポリアミドイミド樹脂溶液を得た。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.71 dl/g、ガラス転移温度は 175 °C であった。上記方法で得られたポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 4 の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0037】

(実施例 5)

実施例 1 と同じ装置を用い、TMAO 0.5 モル、ダイマー酸 0.5 モル、o-トリジンジイソシアネート (3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート) 0.5 モル、MDI 0.5 モルを固形分濃度が 30 重量 % となるように N-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120 °C で 1.5 時間、180 °C で 3 時間反応させた後、固形分濃度が 20 重量 % となるように N-メチル-2-ピロリドンで希釈しポリアミドイミド樹脂溶液を得た。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.70 dl/g、ガラス転移温度は 153 °C であった。前記方法で得られたポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、凝固液を水/イソプロパノール (2/1 容量比) とする以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0038】

(比較例 1)

市販のポリアミドイミド樹脂 (アモコ・ジャパン社製、トーロン 4000T) 20 重量 % および市販のポリエーテルスルホン樹脂 (アモコ・ジャパン社製、レーデル A100) 6 重量 % となるよう N-メチルピロリドンに溶解しポリアミドイミド樹脂組成物の溶液を得た。得られた溶液を、室温条件下でガラス基板上に流延し、風乾させたの後、水中に浸漬して凝固させ、ガラス基板から剥がして厚み 70 μm の多孔質ポリアミドイミドフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0039】

【表 1】

10

20

30

40

	対数粘度 (dl/g)	ガラス 転移温度 (℃)	空孔率 (体積%)	フィルム表面 の平均孔径 (μm)
実施例 1	0.86	290	70	3
実施例 2	0.65	203	55	5
実施例 3	0.63	198	65	5
実施例 4	0.71	175	50	3
実施例 5	0.70	153	60	4
比較例 1	—	275	5	0.1

10

【0040】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明の多孔質ポリアミドイミドフィルムは特定された空孔率を有し、かつ耐熱性等に優れているので、例えば電池のセパレーター等の隔離膜や電池の電解質の保持膜等の含浸フィルムとして好適に使用することができる。また、経済的に製造することができる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA71 AA74 CB34 CB37 CB45 CC28Y DA47 DA49